

PCT/US 04/25160

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

REC'D 10 SEP 2004

WIPO

PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年 8月19日
Date of Application:

出願番号 特願2003-207916
Application Number:
[ST. 10/C]: [JP 2003-207916]

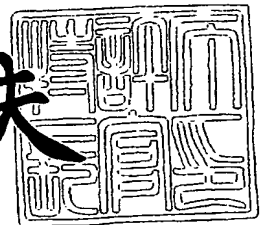
出願人 スリーエム イノベイティブ プロパティズ カンパニー
Applicant(s):

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 6月15日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2004-3051628

【書類名】 特許願

【整理番号】 1033694

【提出日】 平成15年 8月19日

【あて先】 特許庁長官 今井 康夫 殿

【国際特許分類】 A61F 13/00

【発明の名称】 医療用粘着テープのための粘着剤組成物及び粘着テープ

【請求項の数】 13

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県相模原市南橋本 3 - 8 - 8 スリーエムヘルス
 ケア株式会社内

 【氏名】 高貴 俊輔

【特許出願人】

 【識別番号】 599056437

 【氏名又は名称】 スリーエム イノベイティブ プロパティズ カンパニ
 ー

【代理人】

 【識別番号】 100099759

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 青木 篤

 【電話番号】 03-5470-1900

【選任した代理人】

 【識別番号】 100077517

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 石田 敬

【選任した代理人】

 【識別番号】 100087413

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 古賀 哲次

【選任した代理人】

【識別番号】 100111903

【弁理士】

【氏名又は名称】 永坂 友康

【選任した代理人】

【識別番号】 100082898

【弁理士】

【氏名又は名称】 西山 雅也

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 209382

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9906846

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 医療用粘着テープのための粘着剤組成物及び粘着テープ

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ウレタンアクリレートオリゴマー及び紫外線（UV）開始剤を含む前駆体を架橋もしくは硬化して得られる感圧接着性ポリマーを含むベースポリマーを含み、かつ、前記ベースポリマーのガラス転移温度（ T_g ）は 0°C 以下である、医療用粘着テープのための粘着剤組成物。

【請求項 2】 可塑剤をさらに含む、請求項 1 に記載の粘着剤組成物。

【請求項 3】 前記ウレタンアクリレートオリゴマーは、ポリアルキレングリコール、2 個以上のイソシアネート基を有する有機イソシアネート、イソシアネート基と反応性のある官能基と（メタ）アクリロイル基とをともに有する化合物を含む混合物を反応させることにより得られたオリゴマーである、請求項 1 又は 2 に記載の粘着剤組成物。

【請求項 4】 前記ウレタンアクリレートオリゴマー中のイソシアネート基と反応性のある官能基と（メタ）アクリロイル基とをともに有する化合物に由来する単位の含有率は $0.35\text{モル}\% \sim 0.6\text{モル}\%$ である、請求項 3 に記載の粘着剤組成物。

【請求項 5】 前記単位の含有率は $0.40 \sim 0.45\text{モル}\%$ である、請求項 4 に記載の粘着剤組成物。

【請求項 6】 前記ウレタンアクリレートオリゴマーはカルボキシル基をさらに含む、請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載の粘着剤組成物。

【請求項 7】 前記可塑剤は親水性基としてカルボキシル基と水素結合することができる水酸基を有する親水性可塑剤である、請求項 6 に記載の粘着剤組成物。

【請求項 8】 酸化防止剤をさらに含む、請求項 1 ～ 7 のいずれか 1 項に記載の粘着剤組成物。

【請求項 9】 前記酸化防止剤はヒンダードフェノール系酸化防止剤を含む、請求項 8 に記載の粘着剤組成物。

【請求項 10】 前記前駆体は前記ウレタンアクリレートオリゴマーの質量

を基準として 0.01～1.0 質量%の量の前記紫外線 (UV) 開始剤を含む、請求項 1～9 のいずれか 1 項に記載の粘着剤組成物。

【請求項 11】 請求項 1～10 のいずれか 1 項に記載の粘着剤組成物を高透湿性基材上に有する、医療用粘着テープ。

【請求項 12】 請求項 1～10 のいずれか 1 項に記載の粘着剤組成物の層からなる、医療用粘着テープ。

【請求項 13】 ウレタンアクリレートオリゴマー及び紫外線 (UV) 開始剤を含む粘着剤組成物前駆体を混合すること、

前記粘着剤組成物前駆体を 50℃以上 100℃未満の温度に加熱して 2000～100000 mPa・s の粘度を有する塗布液を形成すること、及び、

前記塗布液を基材上に塗布し、その後、前記ウレタンアクリレートオリゴマーを架橋もしくは硬化して、ガラス転移温度 (T_g) が 0℃以下であるベースポリマーを形成させること、

を含む、医療用粘着テープのための粘着剤組成物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は医療用粘着テープのための粘着剤組成物及びそれを用いた粘着テープに関する。

【0002】

【従来の技術】

ドレッシング材と呼ばれる医療用粘着テープは、一般に、基材に粘着剤が塗布された構造である。かかる粘着テープは、粘着剤塗布面にライナーがある場合と、ない場合がある。ライナーがない場合は、基材の非粘着剤塗布面に低付着性バックサイズ (LAB: Low Adhesive Backsize) と呼ばれる剥離剤が塗布され、ロール形成されている。また、粘着テープとして、基材がなく粘着剤層だけがライナーに挟まれた転写テープ類がある。これらの中には、通気性がない防水系のテープまたはドレッシング材類、通気性はあるが防水性がないテープ類、さらに、最近では、防水性と通気性との両方を備えたテープまたはドレッシング材類が

ある。

通気性がない防水系のテープ類としては、通気性のないプラスチック基材に疎水性の粘着剤が塗布されているものが利用されている。疎水性の粘着剤としては、アクリル酸－イソオクチルアクリレート共重合体に代表されるアクリル系樹脂類、スチレン－イソプレン－スチレンブロック共重合体に代表される合成ゴム系、天然ゴム系などの樹脂に粘着性を付与させるためのロジン類に代表される粘着付与剤や、柔軟性を与える各種可塑剤類が添加された粘着剤が広く利用されてきた。これらの粘着剤を通気性のない基材に塗布して作成されたテープ類は、皮膚に対してしっかりとした接着力を示すが、通気性がないため、蒸れやふやけの問題があった。また、アクリル系粘着剤の中には、少量のモノマーが残留している場合があり、この残留モノマーによる皮膚刺激やかぶれの問題がある。さらに、多くのアクリル系粘着剤には特有の匂いがあるものが多く、人によっては不快感を感じる問題があった。合成ゴム系粘着剤は熱や光に対して劣化しやすいものが多く、長期間の光暴露で変色や軟化などの劣化を示すことがある。天然ゴム系粘着剤にはアレルギーを起こしやすいラテックスが含有されており、皮膚かぶれの問題があった。これらの従来技術は数多くあり、限定しない主な先行事例として、特許文献 1（非透湿性半透明粘着シート）などがある。

【0003】

通気性がないことに起因する蒸れやふやけを防止するために、物理的に通気性空間を有する不織布や通気孔を開けたプラスチックフィルム、または高い透湿性を有するウレタンフィルム等の基材に、親水性の粘着剤を塗布する方法が提案されている。親水性の粘着剤としてはハップ剤基材のハイドロゲルに代表される、含水ゲル系、心電図電極に利用される導電性接着剤に代表される含水接着剤などがある。当初から含水系であるため、固定用テープとしての利用については保管上問題がある。また、一般的に初期から皮膚接着力が弱く、固定用テープとしては問題があり、特殊用途以外には利用されていない。これらの従来技術は数多くあり、限定しない主な先行事例として、特許文献 2（親水性セグメントポリウレタン粘着剤）、特許文献 3（ポリビニルアルコール系親水性粘着剤）、特許文献 4（ハイドロゲル系粘着剤）、特許文献 5（含水系剥離性親水性粘着剤）、特許

文献6 (PVA系ホットメルト接着剤)、特許文献7 (含水ゲルシート)、特許文献8 (アルカリ性含水ゲルシート)、特許文献9 (アクリル系粘着剤にポリエチレングリコールを添加したもの)、特許文献10 (水性粘着剤)、特許文献11 (親水性粘着剤) などがある。

【0004】

通気性がないことに起因する蒸れやふやけを防止するために、プラスチックフィルム基材に先に述べた疎水性の粘着剤を塗布し、その後、加熱針やエンボスロールでプラスチックフィルム基材と疎水性の粘着剤層に物理的貫通孔を開けて、通気性を向上させることが多く行われている。かかる技術の限定しない主な先行事例として特許文献12などがある。しかし、開けた孔の周囲における蒸れ、ふやけは低減されるものの、貼り付け部位全体での蒸れ、ふやけの防止のためには十分でなく、水が付着した場合の穴からの水の浸入がむしろ問題になる場合があった。また、この方法では粘着剤そのものに由来する皮膚刺激、かぶれ、アレルギー、劣化といった問題はなんら解決されておらず、十分に満足なテープ類は得られていない。

【0005】

蒸れやふやけを防止するために、物理的に通気性空間を有する不織布や通気孔を開けたプラスチックフィルム、または高い透湿性を有するウレタンフィルムの基材に、疎水性粘着剤の一部に親水性基を化学的手法で導入して水蒸気透過性を高めたり、または、親水性もしくは吸水性材料を物理的手法で混在させ、これらの部位から、皮膚からの汗を逃す方式が数多く提案されている。親水性基を化学的手法で導入する方法として、疎水性アクリル樹脂にエチレンオキシド基やプロピレンオキシド基、水酸基、カルボキシ基などを化学結合させ、親水性を強め、水蒸気透過性をあげる方法が取られている。また、親水性もしくは吸水性材料を物理的手法で混在させる方法としては、先に述べた疎水性粘着剤中に、親水性でかつ含水性のポリアクリル酸ナトリウムやカルボキシメチルセルロース等を混練する方式が取られている。しかるに、親水性基を化学的手法で導入する方法では、親水性基の導入程度から通気性に制限があったり、親水性もしくは吸水性材料を物理的手法で混在させる方法では直接水が粘着剤に触れると、防水性が

なくなる問題がある。このため、高い透湿性を有するウレタンフィルム等を基材として利用することが必要となることだけでなく、粘着剤そのものに由来する皮膚刺激、かぶれ、アレルギー、劣化といった問題があり、十分に満足なテープ類は得られていない。これらの従来技術は数多くあり、限定しない主な先行事例として、特許文献13（セルロース粉末をアクリル系粘着剤に混練し、高透湿防湿水フィルム塗布）、特許文献14（ウレタンウレア粘着剤を高透湿フィルム塗布）、特許文献15（アクリル系粘着剤に親水性ポリマーと親水性可塑剤を添加）、特許文献16（アクリル系粘着剤に親水性基を共重合）、特許文献17（スチレンーイソプレネースチレンエラストマーに水溶性高分子を添加）、特許文献18（透湿性ポリエーテルエステルエラストマー）、特許文献19（アクリル系粘着剤に親水性基を共重合）などがある。

【0006】

粘着剤の基剤としてウレタン系の粘着剤が数多く検討されている。限定しない主な先行事例として特許文献20、特許文献21及び特許文献22に医療用ウレタン粘着剤を開示しているが、通気性、親水、疎水性等に関しては述べられていない。また、繰り返し接着性に関しても述べられていない。特許文献23には通気性、吸水性ウレタン粘着剤が開示されているが、有機溶剤に溶かしての塗布工程であり、塗布後UV硬化はできなかった。また、特許文献24にはセグメントポリウレタン粘着剤が開示されているが、やはり塗布工程に制約があった。

【0007】

粘着剤の基材への塗布方法としては従来、有機溶剤に粘着剤成分を溶解させた塗布液を基材に塗布し、乾燥させる方式が一般的であったが、有機溶剤の粘着剤中への残留が原因で皮膚障害が起きる場合があり、また、乾燥による有機溶剤の環境への汚染なども問題もある。このため、水に粘着剤を分散させたエマルジョンを塗布し乾燥する方式が提案されたが、製造プロセス上の制約があるため、作成可能な配合がせまく、また、乾燥条件に付されることで塗布膜の特性が変わり易いなどの問題があった。最近、粘着剤を加熱し溶解状態で基材に塗布する、ホットメルト塗布方式が提案されているが、高温での溶解、混合、塗布が必要で取り扱いに制約があるなどの問題があった。

【0008】

【特許文献1】

特開 2000-116695 公報

【特許文献2】

特開平 9-188618 号公報

【特許文献3】

特開平 9-71541 号公報

【特許文献4】

特開平 6-254150 号公報

【特許文献5】

特開平 11-192297 号公報

【特許文献6】

特開平 6-336581 号公報

【特許文献7】

特開 2001-104468 公報

【特許文献8】

特開 2001-151973 公報

【特許文献9】

特開 2001-152031 公報

【特許文献10】

特開昭 60-99180 号公報

【特許文献11】

米国特許第 5, 536, 768 号明細書

【特許文献12】

特開昭 56-112255 号公報

【特許文献13】

特開 2001-161741 公報

【特許文献14】

特開 2001-253819 公報

【特許文献 15】

特開平 3-193057 号公報

【特許文献 16】

特開平 9-309824 号公報

【特許文献 17】

特開平 6-16542 号公報

【特許文献 18】

特開平 10-258119 号公報

【特許文献 19】

特開 2000-189453 公報

【特許文献 20】

特表 2000-503048 公報

【特許文献 21】

特表 2001-508814 公報

【特許文献 22】

特表 2002-501954 公報

【特許文献 23】

特開平 11-29044 号公報

【特許文献 24】

特開平 9-188618 号公報

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、蒸れ、ふやけ、かぶれなどの皮膚障害を起こしにくい高い透湿性と、水と接触しても皮膚から剥がれにくい優れた防水性とを同時に有する粘着テープ類であって、剥離時には皮膚刺激を抑えて剥離することができ、さらに接着力の低下を抑えた数度の繰り返し接着が可能で、匂いがほとんどない医療用粘着テープを提供することである。本発明の目的は、また、高い透湿性と同時に水分を粘着剤に吸収、保持可能な粘着テープ類であって、匂いがほとんどない医療用粘着テープを提供することである。

【0010】

【課題を解決するための手段】

本発明は、1つの態様によると、ウレタンアクリレートオリゴマー及び紫外線（UV）開始剤を含む前駆体を架橋もしくは硬化して得られる感圧接着性ポリマーを含むベースポリマーを含み、かつ、前記ベースポリマーのガラス転移温度（ T_g ）は0℃以下である、医療用粘着テープのための粘着剤組成物である。

本発明は、別の態様によると、上記の粘着剤組成物を高透湿性基材上に有する、医療用粘着テープである。

本発明は、さらに別の態様によると、上記の粘着剤組成物の層からなる、医療用粘着テープである。

本発明は、さらに別の態様によると、ウレタンアクリレートオリゴマー及び紫外線（UV）開始剤を含む粘着剤組成物前駆体を混合すること、

前記粘着剤組成物前駆体を50℃以上100℃未満の温度に加熱して2000～100000 mPa・sの粘度を有する塗布液を形成すること、及び、

前記塗布液を基材上に塗布し、その後、前記ウレタンアクリレートオリゴマーを架橋もしくは硬化して、ガラス転移温度（ T_g ）が0℃以下であるベースポリマーを形成させること、

を含む、医療用粘着テープのための粘着剤組成物の製造方法である。

【0011】

本明細書において、「ガラス転移温度（ T_g ）」は一般的に市販されている粘弾性測定装置等によって測定される。

また、「粘度」はBROOKFIELD社の溶融粘度計VISCOMETER（DV-II）の測定セルにオリゴマーを含む前駆体を入れ、100℃に加熱し、専用スピンドルNo. 27を0.5 RPMの速度で回転させ、測定される。「粘度」範囲は100℃での粘度が安定した後に、加熱を中止し、自然冷却で50℃までの粘度を連続的に記録計に記録することによって測定される。

また、本明細書中において、用語「医療用粘着テープ」とは、粘着剤組成物の層を基材上に有する医療用粘着テープもしくはフィルム、又は、粘着剤組成物の層のみからなる医療用粘着テープもしくはフィルムの両方を包含するように使用

される。

用語「ドレッシング材」は、粘着剤組成物の層を基材上に有する医療用粘着テープもしくはフィルムを意味する。

用語「転写テープ」は、粘着剤組成物の層のみからなる医療用粘着テープを意味する。

用語「(メタ) アクリロイル」、「(メタ) アクリル」及び「(メタ) アクリレート」は、アクリロイルもしくはメタクリロイル、アクリルもしくはメタクリル、及び、アクリレートもしくはメタクリレートをそれぞれ意味する。

【0012】

【発明の実施の形態】

本発明に使用される粘着剤組成物はベースポリマー及び必要に応じて可塑剤を含む。ベースポリマーは組成物に粘着性を与え、可塑剤は粘着剤組成物を軟質にし、剥離時の皮膚刺激を緩和させることができる。以下において、本発明の医療用粘着テープのための粘着剤組成物について詳細に説明する。

【0013】

ベースポリマー

粘着剤組成物中のベースポリマーはウレタンアクリレートオリゴマー及び紫外線(UV)開始剤を含む前駆体を架橋もしくは硬化して得られる感圧接着性ポリマーを含み、かつ、前記ベースポリマーのガラス転移温度(T_g)は 0°C 以下である。ベースポリマーの原料としてウレタンアクリレートオリゴマーを用いることで、アクリレートモノマーなどのモノマーがベースポリマー中に残存して皮膚刺激を生じることを防止することができる。また、ベースポリマーのガラス転移温度(T_g)が 0°C 以下であり、室温(例えば、 25°C)などの使用温度よりも低いので、皮膚に貼りつけるときに、粘着性を有し、また、皮膚形状に追従して柔軟に変形することができるようになる。

【0014】

ウレタンアクリレートオリゴマー

ベースポリマーの原料となるウレタンアクリレートオリゴマーは、分子内に(メタ)アクリロイル基を有する。(メタ)アクリロイル基は紫外線(UV)開始

剤の存在下に反応し、オリゴマーが架橋もしくは硬化してベースポリマーを形成する。ウレタンアクリレートオリゴマーは望ましくは、分子構造中にポリエチレンオキシドもしくはポリプロピレンオキシド又はポリエチレン-プロピレンオキシドなどのポリアルキレンオキシド構造を持つ。これらのポリアルキレンオキシド構造を有することで、高い透湿性（水蒸気透過性）を確保することができ、蒸れ、ふやけ、かぶれなどの皮膚障害を抑制することができるようになる。オリゴマー中のポリアルキレンオキシド構造の量は適宜選択されるもの、通常、80～90重量%である。また、ポリエチレンオキシドとプロピレンオキシドの比率で、防水性と吸水性の特性が変わる。プロピレンオキシドが100%の時は、完全防水性を示し、ポリエチレンオキシド比率が大きくなるに従い親水性を有する様になり、80%以上の時は十分な吸水性と保水性を持たせることができる。

なお、「高い透湿性」とは、 $37^{\circ}\text{C}-40\% \text{RH}$ 条件下における水蒸気透過性 (Moisture Vapor Transition Ratio : MVTR) で $100 \text{ g/m}^2 * 24 \text{ hr}$ 以上のレベルである。また、「防水性」とは、粘着剤層を水分が滴り落ちないことであり、粘着剤層が吸水（付着水は除く）により膨潤して、体積増加を起こさないことである。

なお、「水蒸気透過性」はアルミカップに水を入れ、カップ上端部に測定フィルムをゴムパッキンと、固定リング及びネジで固定し、隙間より水蒸気がもれない状態として、 $37^{\circ}\text{C}-40\% \text{RH}$ に一定時間置いて、全体の重量差から、フィルムを通して、透過した水蒸気重量を算出した値である。

【0015】

ウレタンアクリレートオリゴマーは、場合により、カルボキシル基を有する。オリゴマーがカルボキシル基を有する場合には、オリゴマーにすぐれた水溶性もしくは吸水性を与え、そして得られるベースポリマーに吸水性及び保水性を与えることができる。ベースポリマーが吸水性を有すると、粘着剤組成物が多量の体液などの水分を発生する部位において使用しても十分な吸水性もしくは保水性を發揮することができる。オリゴマー中に導入されるカルボキシル基の量は、粘着剤組成物に求められる吸水性などの物性を考慮して適宜選択されるべきものであるが、一般には0.1～1重量%の量で含まれる。

【0016】

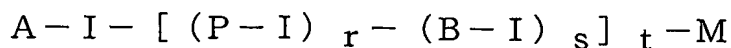
ウレタンアクリレートオリゴマーは、より具体的には、例えば、ポリアルキレングリコール、2個以上のイソシアネート基を有する有機イソシアネート、イソシアネート基と反応性のある官能基と（メタ）アクリロイル基とをともに有する化合物を含む混合物を反応させることにより得られたオリゴマーである。また、オリゴマーが分子内にカルボキシル基を有する場合には、イソシアネート基と反応性のある官能基とカルボキシル基とをともに有する化合物、例えば、カルボキシル基含有ポリオールを上記混合物中に含ませることで得られる。

【0017】

上記のとおり、オリゴマー中の（メタ）アクリロイル基は紫外線（UV）開始剤の存在下に反応し、架橋もしくは硬化する。したがって、イソシアネート基と反応性のある官能基と（メタ）アクリロイル基とをともに有する化合物はオリゴマー中に架橋もしくは硬化のためのサイトを提供し、得られる粘着剤組成物の物性に影響を及ぼす。オリゴマー全体に対して0.35モル%から0.6モル%、好ましくは0.4モル%から0.45モル%である場合、十分な皮膚接着力を有しながら、剥離時に皮膚刺激がなくかつ糊残りのない粘着剤組成物となることができる。

【0018】

商業上利用できる好ましい防水性粘着剤を作成可能なウレタンアクリレートオリゴマーとしては、共栄社化学社製のPSA-901シリーズのUV硬化型ポリエーテル系ウレタンアクリレートオリゴマー（T_g：-34℃）が挙げられる。かかるオリゴマーの基本構造は下記式



（式中、Aはヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートの脱水素残基であり、

Iは有機ジイソシアネート由来のジカルバモイル基であり、

Pはプロピレンオキシドと含有比率0～20モル%のエチレンオキシドの数平均分子量が500～5000のランダム共重合体の脱水素残基であり、

Bはカルボキシル基含有ポリオール化合物の脱水素残基であり、

Mはモノオールの脱水素残基であり、

t は 1 ～ 15 であり、

t が 1 のときには r は 1 ～ 20 であり、そして s は 0 ～ 20 であり、

t が 2 ～ 15 のときには繰り返し単位 (P-I) r (B-I) s がその繰り返し単位の両端で r, s = 0 ～ 1 かつ両端以外で r, s = 0 ～ 15 である) で示される。

一方、商業上利用できる吸水性粘着剤を作成可能なオリゴマーとしては、共栄社化学社製の PSA-903 シリーズの UV 硬化型ポリエーテル系ウレタンアクリレートオリゴマー (Tg: -34℃) が挙げられる。かかるオリゴマーの基本構造は、前記 A-I-[(P-I) r (B-I) s] t-M において、P はプロピレンオキシドと含有比率 50 ～ 95 モル%のエチレンオキシドの数平均分子量が 500 ～ 5000 のランダム共重合体の脱水素残基であり、t は 1 ～ 15 であり、t が 1 のときは r は 1 ～ 20 であり、そして s は 0 ～ 20 であり、t が 2 ～ 15 のときには繰り返し単位 (P-I) r (B-I) s がその繰り返し単位の両端で r, s = 0 ～ 1 かつ両端以外で r, s = 0 ～ 15 であるとして示される。このようなウレタンアクリレートオリゴマーは特開 2002-60456 号公報に開示されている。

【0019】

P のプロピレンオキシドとエチレンオキシドのランダム共重合体のポリエーテルポリオールに由来する単位を含むことで水蒸気透過性を提供し、それらの比率で防水性と吸水性を制御することができる。すなわち、エチレンオキシドの含有比率を高めることで吸水性を高めることができ、一方、低くすることで防水性を高めることができる。また A のヒドロキシアルキル (メタ) アクリレートの脱水素残基を有することで、紫外線 (UV) による後架橋を可能にする。

【0020】

I は、例えば、ヘキサメチレンジイソシアナート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアナート、イソホロンジイソシアナート、ノルボルナンジイソシアナート、水添キシリレンジイソシアナート、水添ジフェニルメタンジイソシアナート、トリレンジイソシアナート、キシリレンジイソシアナート、およびジフェニルメタンジイソシアナートから選ばれる少なくとも一種の有機ジイソシアナート

化合物由来のジカルバモイル基であることができる。

【0021】

Bは、例えば、2, 2-ジメチロールプロピオン酸、2, 2-ジメチロールブタン酸、2, 2-ジメチロール吉草酸、ジオキシアジピン酸、ジオキシマレイン酸、酒石酸、2, 6-ジオキシアニソ酸、1, 2-ジオキシグリセリン酸から選ばれるカルボキシル基含有ポリオール脱水素残基であることができる。

【0022】

Mは、例えば、アルコキシポリエチレングリコール、アルコキシポリプロピレングリコール、脂肪族アルコール、水酸基含有（メタ）アクリレート、カルボキシル基含有モノアルコールから選ばれるモノオール化合物脱水素残基であることができる。

【0023】

防水性粘着剤を作成できる共栄社化学のPSA-901シリーズのUV硬化型ウレタンアクリレート接着剤には、反応性アクリレート基の含有率が異なるPSA-901、PSA-901-1、PSA-901-2等幾つかの種類がある。本発明において、粘着剤組成物は、剥離時には皮膚刺激を抑えて剥離することができ、さらに接着力の低下を抑えた数度の繰り返し接着が可能であることが望まれる。このためには、十分な皮膚接着力を有しているにも関わらず、十分な大きい凝集力を持つため、皮膚組織と強い接着をしない物性を有する必要がある。共栄社化学のPSA-901シリーズのUV硬化型非水溶性ウレタンアクリレート接着剤において、前記ウレタンアクリレートオリゴマー中のイソシアネート基と反応性のある官能基と（メタ）アクリロイル基とをともに有する化合物として2-ヒドロキシエチルアクリレートの含有率がオリゴマー全体に対して0.35モル%から0.6モル%、好ましくは0.4モル%から0.45モル%であるウレタンアクリレートオリゴマーを利用した場合、十分な皮膚接着力を有しているにも関わらず、十分な大きい凝集力を持つため、皮膚組織と強い接着をしない傾向をもった粘着剤となることを見出した。

一方、吸水性粘着剤を作成可能な共栄社化学のPSA-903シリーズUV硬化型ウレタンアクリレート接着剤には、反応性アクリレート基の含有率が異なる

PSA-903、PSA-903-1、PSA-903-2等幾つかの種類があり、上述の2-ヒドロキシエチルアクリレートの含有率が、オリゴマー全体に対して、0.35モル%から0.1モル%、好ましくは0.4モル%から0.45モル%であるウレタンアクリレートオリゴマーを利用した場合、十分な皮膚接着を有しているにも係わらず、十分な大きい接着力を持って皮膚組織と強い接着をしない傾向をもった粘着剤となることを見出した。又、十分な保水力を得るため水と水素結合をさせるため2, 2ジメチロールブタン酸をカルボキシル基含有ポリオールと反応させたものを利用した。それにより、水溶性、保水性が向上したオリゴマーとなった。

【0024】

ここで、「十分な皮膚接着力」としては皮膚に対して、およそ10 g/inchから200 g/inchで、剥離時の皮膚刺激の低減の観点から、好ましい皮膚接着力は皮膚に対して、およそ40 g/inchから100 g/inchである。また十分な皮膚接着力を有しているにも関わらず、十分な大きい凝集力を持つ程度としては、粘着剤の3分後のシェアクリープ値が0.5から $50 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{dyne}$ の範囲、剥離時の皮膚刺激の低減の観点から、好ましくは1から $30 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{dyne}$ の範囲である。

【0025】

「シェアクリープ値」は以下のとおりに測定される。まず、一定寸法の粘着シートからなる試験片を2枚用意し、これらをステンレス製の可動プレートの両面にそれぞれ貼り合わせる。粘着シートを両面に有する可動プレートの片面をステンレス製の固定プレートと貼り合わせ、可動プレートの反対面をトッププレートと貼り合わせる。25℃の温度で、このようにして得られたトッププレート/粘着シート/可動プレート/粘着シート/固定プレートの積層体の可動プレートの片側端部から積層体に対して平行方向に荷重をかけ、歪みを測定する。この測定値に基づいてシェアクリープ値は以下の式から算出される。

$$J(t) = (D(t)/T) (F/S)$$

(式中、 $J(t)$ はt分後のシェアクリープ値であり、 $D(t)$ はt分後の歪みの測定値(cm)であり、Tは試験片の厚さ(cm)であり、Fは荷重(dyne)

であり、Sは試験片の面積 (cm^2) である)。

【0026】

ベースポリマーは本発明の効果を損なわないかぎり、ウレタンアクリレートオリゴマーを架橋もしくは硬化させたポリマー以外の他のポリマーを含むこともできる。ベースポリマーに含まれてよいポリマーは、例えば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリエチレンオキサイドとポリプロピレンオキサイドのランダム又はブロック共重量からなるポリオール等、オリゴマーと相溶性が良いポリマーやその他の水溶性ポリマーである。ウレタンアクリレートオリゴマーに由来するポリマー以外の他のポリマーは、ベースポリマーの重量を基準として20重量%以下の量で含まれる。

【0027】

可塑剤

本発明の粘着剤組成物は必要に応じて可塑剤を含むことができる。可塑剤は医療用粘着テープを皮膚から剥離するときに皮膚刺激を抑えて剥離することができるようにする。可塑剤は粘着剤を軟質にし、剥離時に粘着剤組成物が伸びやすくなり、剥離時の皮膚の急激な引っ張り力の伝達を遅延することで皮膚刺激を緩和させることができる。本発明の粘着剤組成物に利用できる可塑剤は疎水性油剤または親水性油剤類である。疎水性油剤類の限定しない例は、鉱物油、流動パラフィンなどであり、接着力の向上と剥離時の皮膚刺激を低減させている。また、可塑剤として親水性油剤を利用すると、親水性油剤が粘着剤層中に分散し、粘着剤表面において、親水性油剤が接着面積を制限する。結果として、接着力を低減させることが可能となり、剥離時における皮膚刺激が低減される。親水性油剤の限定しない例として、親水性基として水酸基を有する油状物として、グリセリン、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール等の多価アルコール類やメトキシポリエチレングリコールなどの誘導体化したものなどが利用できる。特にポリエチレングリコールの利用は、防水性を損なわず、水蒸気透過性が向上するため好ましい。これらの可塑剤の量は適宜選択されるべきであるが、柔軟性を与えるためには1重量%から20重量%程度の添加が好ましく、さらに望ましいレベルとしては3重量%から10重量%である。

【0028】

紫外線 (UV) 開始剤

本発明の粘着剤組成物はウレタンアクリレートオリゴマーを含む各配合成分を混合溶解して、塗布原液を作成し、基材上に塗布した後に、UV照射によって後架橋させることで製造される。これにより、皮膚への再剥離および再接着性を有し、糊残り、発汗放出により急激な接着力低下が抑えられた粘着剤組成物が得られる。UV照射による後架橋には、UV開始剤の添加が必要である。UV開始剤の種類は使用するUVランプのエネルギーバンドに合うもので、皮膚刺激、安全性、溶解性、照射後の臭いを考慮して選定する場合がある。限定しない開始剤としてはイオン性基、親水性基またはその両方で置換されたベンゾフェノン；イオン性基、親水性基またはその両方で置換されたチオキサントン；及び4-置換-(2-ヒドロキシ-2-プロピル)フェニルケトン(ここで、4-置換基はイオン性、親水性基である。)等のフェニルケトンからなる群から選択されるものが挙げられる。特に好ましいUV開始剤としては、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社のIrgacure-2959(商品名)として入手可能な1-(4-(2-ヒドロキシ)-フェニル)-2-2-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロパン-1-オン)が挙げられる。添加量はUV照射量と接着特性の関係から適した配合を決定するが、接着剤の配合バランスを考えると配合量はオリゴマー及び可塑剤を含めた粘着剤組成物の総量に対して0.01重量%から10重量%の範囲である。

【0029】

Irgacure-2959(商品名)などのUV開始剤を1.5重量%以上添加すると、UV開始剤が粘着剤組成物中に残留し、蛍光などの光の存在下にベースポリマーが光分解を起こし、例えば、1ヶ月以内の短期間の間に粘着剤組成物が流動化を起こすことが観測された。このような現象は、ウレタンアクリレートオリゴマーがカルボキシル基を有する場合に特に顕著であった。したがって、粘着剤組成物の光劣化を抑制するために、UV開始剤は適切な量に制限されるべきである。UV開始剤は、粘着剤組成物の総量に対して、通常、1.5重量%未満、好ましくは0.01から0.1重量%、より好ましくは0.03から0.

0.6重量%で用いられる。なぜなら、十分な硬化が得られずにベタベタになり、また、光劣化を起こすことを防止するためである。

【0030】

その他の添加剤

本発明の粘着剤組成物は酸化防止剤、光安定剤、紫外線吸収剤、連鎖移動剤、反応禁止剤などの添加剤を含むことができる。特に、オリゴマーがカルボキシル基を含有する場合には、粘着剤組成物が酸化防止剤を含有することで、光劣化を抑制することができる。例えば、酸化防止剤、特に、ヒンダードフェノール系酸化防止剤を粘着剤組成物の総量に対して0.5重量%以上の量で添加すると、長期間の蛍光灯下における光への暴露に対しても劣化を示さない粘着剤組成物を得ることができる。限定しないヒンダードフェノール系酸化防止剤としては、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製のIrganoxブランドの酸化防止剤のうち、架橋前の粘着剤組成物前駆体に溶解するものであって、皮膚刺激の少なく、硬化した粘着剤組成物を着色もしくは変色させないものが選択されるべきである。好ましいヒンダードフェノール系酸化防止剤の限定しない例として、Irganox 245、Irganox 1035、Irganox 1076が挙げられ、Irganox 245（エチレンビス（オキシエチレン）ビス（3-（5-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-m-トリル）プロピオネート））の使用が特に望ましい。ヒンダードフェノール系酸化防止剤は粘着剤組成物の総量に対して0.03から1重量%の量で添加される。酸化防止剤の量が少量でありすぎると、有効でなく、また、多すぎると粘着剤組成物の粘着特性に変化を生じさせることがある。特に、ヒンダードフェノール系酸化防止剤は0.1重量%から0.6重量%の量で使用される。

【0031】

粘着剤組成物及び粘着テープの製造方法

本発明の粘着剤組成物は、1態様として、以下のとおりに製造されうる。まず、ウレタンアクリレートオリゴマー及び紫外線（UV）開始剤などの原料を混合して粘着剤組成物前駆体を形成し、次いで、粘着剤組成物前駆体を50℃以上100℃未満の温度に加熱して2000～100000 mPa・sの粘度を有する

塗布液を形成する。この塗布液を基材上に塗布し、その後、ウレタンアクリレートオリゴマーを架橋もしくは硬化して、ガラス転移温度 (T_g) が 0°C 以下であるベースポリマーを形成させ、基材上において粘着剤組成物を製造する。なお、基材は、粘着剤組成物に対して剥離性を有する基材、例えば、ポリエチレンテレフタレート (PET) フィルムなどであることができる。なお、剥離性を有する基材は、シリコン処理剤、ウレタン処理剤、フッ素化合物系処理剤による処理などの既知のいずれかの方法で行なうことができる。このような剥離性を有する基材の上もしくは2枚のかかる基材の間で形成された粘着剤組成物は、その後、基材から剥離され、粘着剤組成物の層のみからなる医療用粘着テープ (転写テープ) が得られる。あるいは、粘着剤組成物の層を高透湿性基材上に配置して、必要に応じて加圧することで、基材上に粘着剤組成物の層を有する医療用粘着テープ (ドレッシング材) を得ることもできる。さらに、粘着剤組成物前駆体を直接的に高透湿性基材上に塗布し、そしてオリゴマーを架橋もしくは硬化することで、直接的にドレッシング材を形成することもできる。

【0032】

本発明の粘着剤組成物前駆体は主にホットメルトコーターを用いて 50°C 以上 100°C 以下の温度で高速連続塗布が可能で、塗布後に、高強度のUVランプの短時間照射で架橋・硬化が可能である。このため、製造プロセスが簡略化され、生産性が向上される。本発明の粘着剤組成物は各配合成分を混合溶解して、塗布原液 (粘着剤組成物前駆体) を作成する。塗布原液の混合溶解が室温で作成できれば良いが、塗布原液の粘度が高すぎる場合、 100°C 以下の温度で高粘度ミキサーまたはニーダー、エクストリュダーなどを用いて混合溶解して、均一な塗布原液を作成することができる。塗布原液が連続コーターでナイフまたは押し出しダイでポリエステルライナーに塗布した場合、垂れ、塗布厚みの低下を生じさせないように、塗布原液が $2000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以上の粘度で塗布できる温度で塗布することが望ましい。本発明の粘着剤組成物前駆体は、 50°C 以上 100°C 以下の温度のいわゆるウォームメルトで $2000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以上の粘度に調節することが可能で、ポリエステルライナー等に高速塗布が可能である。本発明で使われる粘着剤組成物の原料はホットメルトコーターの2軸エクストリュダーに専用ボ

ートから投入してその場で混合溶解して押し出しダイで塗布することが可能になった。これにより原料の混合溶解プロセスと塗布プロセスを同時に同一装置で行える為、生産性が非常に良い製造方法確立した。押し出しダイで塗布後、塗布液は急速に冷却されるため、垂れ、塗布厚みの低下が生じることがない。

【0033】

本発明の粘着剤組成物の塗布厚みは使用形態にもよるが、0.01mmから4mmである。医療用粘着テープが基材上に粘着剤組成物の層を有するドレッシング材として利用される場合は、比較的薄めの0.02mmから0.04mmが適当で、医療用粘着テープが基材を有しない転写テープとして利用される場合は、0.02mmから0.04mmの薄めだけでなく、比較的厚めの0.4mmから1mmの肉厚の塗布厚みが好ましい場合もある。塗布後はUV照射で後架橋し、ドレッシング材等に適した接着力、凝集力を有する粘着剤組成物とするが、UV照射の方法としては、低圧又は中圧水銀ランプ及び蛍光ランプの使用が挙げられる。この場合、それぞれが異なる発光スペクトルを有し、かつ、280から400nmの波長範囲で最も強く発光するランプを使用するものが良い。UV照射時の総照射量は10から1000mJ/cm²程度である。本発明では、反応性のウレタンアクリレートオリゴマーの系を用いているので、モノマー残留による問題に注意を払う必要がない。このため、高強度UVランプによる短時間低照射エネルギーで後架橋ができる、皮膚接着に適した接着力及び凝集力を有する粘着テープ（シート）を高速で得ることができる。UV照射により、塗布液の温度が上昇すると、硬化物の分子量が小さくなり、凝集力が低下する場合があるため、特に0.05mm以下の厚みの粘着剤組成物とする場合は、温度上昇を抑える方法をとる必要がある。具体的には、塗布速度向上、冷却装置の設置、UV光の集光度の緩和など、使用設備に応じて処置を講じる必要がある。UV照射時は酸素による硬化障害を防ぐために、窒素雰囲気下での照射、または、塗布液表面にポリエステルライナー等のUV透過性フィルムを貼合わせて照射し、硬化後にUV透過性フィルムを回収する方法がとられる。

【0034】

また本発明の粘着剤のウレタンアクリレート系のオリゴマーは、従来のアクリ

ル系よりは皮膚に対して皮膚刺激が少ないとされている。さらにウレタンアクリレート系のベースオリゴマー臭気がほとんどなく、この理由からも、アクリル系オリゴマーよりはウレタンアクリレート系のオリゴマーの利用が望ましい。

【0035】

このような方法で作成された粘着剤組成物は、通常、高透湿性及び／又は高通気性の基材に貼りあわされた医療用テープとなる。このタイプの医療用テープの場合は、基本的に高透湿性及び／又は高通気性の基材の片側に低付着性バックサイズ (Low Adhesive Backsize (LAB)) と呼ばれる剥離剤が塗布 (背面処理) され、その反対側に粘着剤組成物が貼りあわされ、ライナーなしにロール状に巻き取られ、使用幅に切断されて、ロール状物として利用される。あるいは、高透湿性及び／又は高通気性の基材に粘着剤組成物が貼りあわされた後で、ライナーとともに使用形状に切断されたフィルム状物として利用される。本発明の医療用粘着テープの基材として使用される高透湿性及び／又は高通気性の基材の限定しない例としては、レーヨン、ポリエステルなどの不織布シートや非通気性のプラスチックフィルムに穴をあけた物、通気性ポリウレタンフィルム等が挙げられる。通気性と粘着剤組成物の防水性を考えると、高い通気性で水で劣化しない不織布シートが望ましい。なお、上記の背面処理に使用される背面処理剤の限定しない例として、シリコーン処理剤、ウレタン処理剤、フッ素化合物系処理剤などが挙げられる。

以下において、本発明を実施例にそって説明するが、本発明の範囲はこれらの実施例に限定されない。

【0036】

【実施例】

(実施例1)

高い透湿性と優れた防水性とを同時に有し、数度の貼りなおしが可能な粘着剤組成物を有する医療用粘着テープを記述する。粘着剤組成物の透湿性によって、蒸れ、ふやけ、かぶれなどの皮膚障害を防止することができる。また、粘着剤組成物の防水性によって、非防水性背面基材を利用する場合 (すなわち、基材の背面 (粘着剤塗布面と反対側の面) が防水性を有しない場合) においても、医療用

粘着テープと水との接触時に粘着テープが皮膚から剥がれにくくなる。

【0037】

反応性オリゴマーとして、日本の共栄社化学社製のライトタックPSA-901-1（商品名）非水溶性ウレタンアクリレートオリゴマーを利用した。紫外線（UV）開始剤にチバ・スペシャルティ・ケミカル社製のIrgacure 2959（商品名）を利用した。可塑剤として親水性可塑剤のポリエチレングリコールPEG300を添加したものと未添加のものを作成した。これらの原料を混合して配合物HNA-11及びHNA-20を製造した。表-1に配合を示した。

【0038】

【表1】

表-1

配合	HNA-11	HNA-20
PSA-901-1	99.95	94.95
PEG300	0	5
Irgacure2959	0.05	0.05
合計	100	100

【0039】

HNA-11及びHNA-20は温度を80℃に制御したプラネタリーミキサーで混合された塗布液である。塗布液を80℃に加熱されたモノポンプで送液し、帝人デュポン社のA-54（商品名）の38ミクロン重剥離PETライナー上に0.05mmギャップのナイフロールを通過させ塗布した後、帝人デュポン社のA-50（商品名）の50ミクロン軽剥離PETライナーの剥離面を塗布面にラミネートさせるために0.04mmのギャップラミネートロールを通過させた。これにより、2枚のPETライナーフィルムで挟まれたフィルムを得た。さらにこのフィルムは連続的にFusionのHタイプUVランプ（120W/cm）チ

エンバーにおいて、ランプ高さ 14 cm にて通過させ、総照射エネルギー 465 mJ/cm² で硬化（架橋）された。硬化された塗布液は、柔軟でタックを持ち、臭いのない、厚さ約 35 ミクロンの粘着シートとなった。硬化された粘着シートの 3 分後のシェアクリープ値を測定した。

【0040】

粘着シートの 3 分後のシェアクリープ値は上記の「シェアクリープ値」の測定方法にしたがって測定された。なお、粘着シートの寸法は幅 2 cm × 長さ 3.5 cm × 厚さ約 35 ミクロンで、測定のための荷重は 200 g 重であった。

【0041】

シェアクリープ試験の結果を表 2 に示す。親水性可塑剤を添加した粘着剤は軟質となり、クリープし易いことが示された。

【0042】

【表 2】

表 2

配合	シェアクリープ (10 ⁻⁵ cm ² /dyne)
HNA-11	15.8
HNA-20	26.3

【0043】

作成された粘着シートから A-50（商品名）軽剥離ライナーを剥離し、高通気性背面処理基材の非背面処理剤面に粘着剤層を貼りあわせ、85℃のニップロールで加圧して、粘着剤と基材とを十分に接着させた。ここで、背面処理基材は、3M社製のレーヨン不織布（厚み 50 ミクロン、目付け 50 g/m²）に背面処理剤として信越シリコン社製のシリコン背面処理剤を塗布したものを使用した。粘着シートと背面基材を貼りあわせたロールシートを 25 mm 幅にスリットし、A-54（商品名）重剥離ライナーを剥離した後、3 インチのコアーにロー

ルテープ状に巻き上げた。この様に作成された、医療用粘着テープは、背面基材に塗布されたシリコーン背面処理剤の剥離作用により、粘着剤層が背面基材に固着することなく、剥離可能なテープとなった。

【0044】

作製された医療用粘着テープを健常者の上腕に貼り、1kgのローラーで押さえつけた後、直ちに30cm/分の速度で180度で粘着テープを剥離し、剥離強度、皮膚への糊残り、剥離感触を評価した。表-3に結果を示した。

【0045】**【表3】**

表-3

配合	皮膚接着力	糊残り	剥離感触
HNA-11	65g/インチ	なし	無痛
HNA-20	45g/インチ	なし	無痛

【0046】

可塑剤として親水性油剤のポリエチレングリコールPEG-300を利用すると、親水性油剤が粘着剤層中に分散し、粘着剤表面において、親水性油剤が粘着面積を制限するため、接着力を低減させることが可能となり、さらに、剥離時における皮膚刺激を低減させている。

【0047】

これらの粘着剤は剥離時には皮膚刺激を抑えて剥離することができるため、数度の繰り返し接着が可能となる。表-4に一度貼り付けたテープを剥離して、場所を変えて再接着し、その繰り返しを5回行った時の結果を示した。

【0048】

【表 4】

表-4

繰り返し数	1	2	3	4	5
HNA-11	65	40	40	40	40
HNA-20	50	50	50	50	50

g/インチ

【0049】

HNA-11は2回目に剥離がやや低くなったが、その後は一定の接着力を維持した。HNA-20は親水性油剤の効果で剥離が楽になり、繰り返しにかかわらず、一定の接着力を維持した。本発明の医療用粘着テープは数度の繰り返し接着が可能となる特性があった。

【0050】

さらに、これらの医療用粘着テープの透湿性を水蒸気透過性 (MVTR: g/m²*24hr) で測定した。結果を表-5に示した。

【0051】

【表 5】

表-5

Formula	MVTR
HNA-11	1730
HNA-20	1780

g/m² * 24hours

【0052】

両方の医療用粘着テープは、高い透湿性を示し、親水性可塑剤を添加したHN

A-20の方がやや高い透湿性を示した。

【0053】

次に、これらの医療用粘着テープを、水の入ったアルミカップの内側の面に貼り付けた。アルミカップの周囲に封をした後、カップを逆さに置き、水と粘着剤層が直接接触した状態で24時間放置した。24時間後に背面基材の不織布から水がにじみ出るかを評価したが、水の滴りはなく、粘着剤層は優れた防水性を持つことが示された。試験後、医療用粘着テープをアルミカップから剥がし、粘着剤層の膨潤の有無を観察したが、粘着剤層は膨潤しておらず、優れた防水性を維持した。

【0054】

本発明の医療用粘着テープに関して、その安定性を評価した。粘着テープをアルミ箔を貼りあわせた保存袋に入れ、ヒートシールして、49℃で18週間加速劣化させた。この条件はV o n' t H o f f 理論で2年相当の加速劣化条件である。加速劣化後のテープは特に変色、のりはみ出し (O o z i n g)、軟化、流動化の劣化は認められず、皮膚接着後の剥離時においても糊残りせず安定であることが判った。さらに、45℃-90%RHの高湿度条件下で4ヶ月劣化させた。テープのエッジ部の糊がやや軟化したものの、流動化の劣化は認められず、安定であった。

【0055】

さらに、光安定性を調べるために、テープの粘着剤面をNEC社製 ライフラインII 白色蛍光灯 FLR40SW/M 40Wの下 照度800ルクスの場所にサンプルを4ヶ月連続暴露し、劣化の程度を調べた。テープは特に変色、のりはみ出し (O o z i n g)、軟化、流動化の劣化は認められず、皮膚接着後の剥離時においても糊残りせず安定であることが判った。

【0056】

このように、本発明は、蒸れ、ふやけ、かぶれなどの皮膚障害を起こしにくい高い透湿性と、非防水性背面基材を利用した場合においても、水と接触しても皮膚から剥がれにくい、優れた防水性を同時に有する粘着剤を有する粘着テープ類を提供する。さらに、本発明の粘着テープは剥離時には皮膚刺激を抑えて剥離す

ることができ、さらに接着力の低下を抑えた数度の繰り返し接着が可能で、匂いがほとんどなく、十分安定な特性を維持できる。

【0057】

(比較例 1)

疎水性粘着剤を用いた従来の医療用粘着テープの比較例を示す。

疎水性粘着剤としてアクリル系粘着剤を用い、背面基材に通気性フィルムを用い、粘着剤層に穴を開けて高い透湿性を出すようにしている。これら方式の商業上利用できるものとして、米国スリーエム社よりマイクロポアおよびトランスポア（商標）で販売されている、医療用粘着テープがある。

【0058】

これら医療用粘着テープの数度の繰り返し接着性を、実施例-1と同様に一度貼り付けたテープを剥離して、場所を変えて再接着し、その繰り返しの5回行った。表-6に結果を示した。

【0059】

【表 6】

表-6

繰り返し数	1	2	3	4	5
マイクロポア	95	45	25	25	20
トランスポア	85	45	35	35	30

g/インチ

【0060】

これらの医療用テープ初回はしっかり固定することが可能であった。

さらに、これらの医療用テープの透湿性を水蒸気透過性 (MVTR: g/m^2

* 24hr) で測定した。結果を表-7に示した。

【0061】

【表 7】

表-7

Formula	MVTR
マイクロポア	4200
トランスポア	6200

g/m² * 24hours

【0062】

(実施例-2)

実施例-1で示したHNA-20配合における親水性可塑剤のポリエチレングリコールPEG-300の代わりに疎水性可塑剤としてミネラルオイルを添加したものを作成した。ミネラルオイルはシェル化学社のShellflex 371JY (商品名)を使用した。表-8に配合を示した。

【0063】

【表 8】

表-8

配合	HNA-220
PSA-901-1	94.95
Shellflex 371JY	5
Irgacure2959	0.05
合計	100

【0064】

実施例-1と同様の方法で粘着剤を塗布した。ただし塗布ギャップは0.07mmとし、ラミネートギャップも0.07mmで作製した。これにより硬化後の厚み

が0.07mmの粘着シートを得た。さらに、実施例-1と同様の方法で医療用粘着テープを作製した。

【0065】

作製された医療用粘着テープを健常者の上腕に貼り、1kgのローラーで押さえた後、直ちに30cm/分の速度で180度で粘着テープを剥離した。粘着テープの剥離強度、皮膚への糊残り、剥離感触を評価した。表-9に結果を示した。

【0066】

【表9】

表-9

配合	皮膚接着力	糊残り	剥離感触
HNA-220	80g/インチ	なし	無痛

【0067】

疎水性可塑剤としてミネラルオイルを添加した場合は、粘着剤を柔軟にさせ、剥離時に粘着剤を柔軟で伸びやすくすることで、接着力の向上と剥離時の皮膚刺激を低減させている。可塑剤を添加しないHNA-10に比べ、固定力が増しているが、剥離時の皮膚刺激はそのままである。これらの粘着剤は剥離時には皮膚刺激を抑えて剥離することができるため、数度の繰り返し接着が可能となる。表-10に一度貼り付けたテープを剥離して、場所を変えて再接着し、その繰り返しを5回行った時の結果を示した。

【0068】

【表 10】

表-10

繰返し数	1	2	3	4	5
HNA-20	80	75	70	65	65

g/インチ

【0069】

初期固定力が高かったため、繰返し回数により、やや接着力の低下が認められているが、比較例のテープのような急激な接着力の低下は起きず、数度の繰返し固定は十分可能であった。さらに、これらの医療用テープの透湿性を水蒸気透過性 (MVT R: $\text{g}/\text{m}^2 * 24 \text{ hr}$) で測定したところ、MVT Rは $28.50 \text{ g}/\text{m}^2 * 24 \text{ hr}$ という高い透湿性を示した。また、粘着剤層を水が浸透して滴ることも無く、十分な防水性をも示した。

【0070】

(実施例-3)

本発明は基材付き医療用粘着テープ (ドレッシング材) としてだけでなく、皮膚固定用の転写テープとしても広く応用が可能である。限定しない応用例としては、頭皮への髪固定や、人工肛門用パウチの固定用など、高い透湿性と防水性を同時に、剥離時には皮膚刺激を抑えて剥離することができ、さらに繰返し接着が可能で、匂いがほとんどない特徴があるため、貼り付け位置の調整が必要な髪固定や連続的に、貼りつづける、さらに定期的貼り代えが必要な用途には特に有効となる。転写テープとしての利用では、薄い粘着剤層より、厚めの粘着剤層の方が、柔軟性、皮膚感触、操作性がよい場合が多いため、HNA-10とHNA-220について、塗布厚みが 0.8 mm の転写テープを作製した。作製は実施例-1および2における該当配合品を塗布厚みが 0.8 mm になるようにギャップを 0.8 mm として作製した。

【0071】

塗布液を硬化すると、柔軟でタックを持ち、臭いのない、厚さ約 0.8mm の粘着剤シートとなった。硬化された粘着シートの 3 分後のシェアクリープ値を測定した。表-11 に測定値を示す。厚い塗布厚においても、しっかり硬化しており、低いシェアクリープ値であった。

【0072】

【表 11】

表-11

配合	シェアクリープ ($10^{-5} \text{ cm}^2 / \text{dyne}$)
HNA-11 : 0.8mm	0.8
HNA-220 : 0.8mm	0.9

【0073】

作製された転写テープは、皮膚接着力測定のため、片面に 38 ミクロンの PET フィルムを背面基材として貼りあわせ、1 インチ幅に切断した。転写テープを健常者の上腕に貼り、1kg のローラーで押さえた後、直ちに 30 cm/分の速度で 180 度で転写テープを剥離し、剥離強度、皮膚への糊残り、剥離感触を評価した。表-12 に結果を示した。

【0074】

【表 12】

表-12

配合	皮膚接着力	糊残り	剥離感触
HNA-11 : 0.8mm	115 g / インチ	なし	無痛
HNA-220 : 0.8mm	80 g / インチ	なし	無痛

【0075】

これらの粘着剤は剥離時には皮膚刺激を抑えて剥離することができるため、数度の繰り返し接着が可能となる。表-13に一度貼り付けたテープを剥離して、場所を変えて再接着し、その繰り返しを5回行った時の結果を示した。

【0076】

【表13】

表-13

繰り返し数	1	2	3	4	5
HNA-11 : 0.8mm	115	85	125	95	85
HNA-220 : 0.8mm	85	80	95	90	85

g/インチ

【0077】

本発明の転写テープは数度の繰り返し接着が可能となる特性があった。

さらに、これらの転写テープの透湿性を水蒸気透過性 (MVTR : $\text{g}/\text{m}^2 \cdot 24\text{hr}$) で測定した。結果を表-14に示した。

【0078】

【表14】

表-14

配合	MVTR
HNA-11 : 0.8mm	180
HNA-220 : 0.8mm	613

 $\text{g}/\text{m}^2 \cdot 24\text{hours}$

【0079】

塗布厚みが0.8mmと厚くなると、粘着剤層をとおしての水蒸気の通過は困難となり、MVTRは $1000\text{ g/m}^2 \cdot 24\text{ hr}$ 以下に低下した。しかし、これらの転写テープは実施例-1および2の医療用粘着テープと同様、水の浸透は無く、十分な防水性をも示した。粘着剤の厚さを0.8mm程度まで増加させると、水蒸気透過性は悪くなったが、防水性と、剥離時には皮膚刺激を抑えて剥離することができ、さらに繰り返し接着が可能である。また、匂いがほとんどないため、貼り付け位置の調整が必要な髪固定の用途や、連続的に貼りつづけたり、さらに定期的貼り代えが必要である用途には特に有効な転写テープとなった。

【0080】

(実施例-4) (水溶性オリゴマーを用いた例)

高い透湿性と水吸収性を同時に有し、十分な初期接着力を有し、かつ剥離時には皮膚刺激を抑えて剥離することができ、匂いがほとんどない医療用粘着テープを記述する。

【0081】

反応性オリゴマーとして、日本の共栄社化学社製のライトタックPSA-903-1 (商品名) 水溶性ウレタンアクリレートオリゴマーを利用した。UV開始剤にチバ・スペシャルティ・ケミカル社製のIrgacure 2959 (商品名) を利用した。さらにヒンダードフェノール系酸化防止剤としてIrganox 245 (商品名) を利用した。親水性可塑剤としてポリエチレングリコールPEG-300を添加したものと添加しないものを作成した。これらの原料を混合して配合物HGA-100及びHGA-110を製造した。表-15に配合を示した。

【0082】

【表 15】

表-15

配合	HGA-100	HGA-110
PSA-903-1	99.45	89.5
PEG300	0	10
Irgacure2959	0.05	0.05
Irganox 245	0.5	0.5
合計	100	100

【0083】

HGA-100及びHGA-110は、温度を80℃に制御したプラネタリーミキサーで混合された塗布液である。塗布液を80℃に加熱されたモノポンプで送液し、帝人デュポン社のA-514（商品名）の38ミクロン重剥離PETライナー上に0.05mmギャップのナイフロールを通過させ塗布した後、帝人デュポン社のA-50（商品名）の50ミクロン軽剥離PETライナーの剥離面を塗布面にラミネートさせるために0.03mmのギャップラミネートロールを通過させた。これにより、2枚のPETライナーフィルムで挟まれたフィルムを得た。さらにこのフィルムは連続的にFusionのHタイプUVランプ（120W/cm）チェンバーにおいて、ランプ高さ14cmにて通過させ、総照射エネルギー465mJ/cm²で硬化（架橋）された。硬化された塗布液は、柔軟でタックを持ち、臭いのない、厚さ25ミクロンから30ミクロンの粘着シートとなった。硬化された粘着シートの3分後のシェアクリープ値を実施例-1と同様に測定した。表-16に測定値を示す。親水性可塑剤を添加した粘着剤は軟質となり、クリープし易いことが示された。

【0084】

【表 16】

表-16

配合	シェアクリープ ($10^{-5} \text{ cm}^2 / \text{dyne}$)
HGA-100	6.3
HGA-110	21.6

【0085】

作成された粘着シートから A-50 (商品名) 軽剥離ライナーを剥離し、高電気性背面処理基材の非背面処理剤面に粘着剤層を貼りあわせ、85℃のニップロールで加圧して、粘着剤と背面基材とを十分に接着させた。ここで背面処理基材は、3M社製のレーヨン不織布 (厚み 50 ミクロン、目付け 50 g/m^2) に背面処理剤として信越シリコン社製のシリコン背面処理剤を塗布したものを使用した。粘着シートと背面基材を貼りあわされたロールシートを 25mm 幅にスリットし、A541 (商品名) 重剥離ライナーを剥離した後、3 インチのコアーにロールテープ状に巻き上げた。この様に作成された、医療用粘着テープは、背面基材に塗布されたシリコン背面処理剤の剥離作用により、粘着剤層が背面基材に固着することなく、剥離可能なテープとなった。

【0086】

作製された医療用粘着テープを健常者の上腕に貼り、1kg のローラーで押さえした後、直ちに 30 cm/分 の速度で 180 度で粘着テープを剥離し、粘着シートの剥離強度、皮膚への糊残り、剥離感触を評価した。表-17 に結果を示した。

【0087】

【表 17】

表-17

配合	皮膚接着力	糊残り	剥離感触
HGA-100	78 g / インチ	なし	無痛
HGA-110	95 g / インチ	なし	無痛

【0088】

これらの組成の医療用粘着テープは、皮膚にしっかり接着するが、剥離時の痛みは無く、皮膚上の糊残りも生じなかった。親水性可塑剤を添加したHGA-110は粘着剤が柔軟となり、剥離時に粘着剤を伸びやすくすることで、接着力の向上と剥離時の皮膚刺激を低減させている。また、これらの医療用粘着テープの透湿性を水蒸気透過性 (MVTR: $\text{g}/\text{m}^2 * 24 \text{ hr}$) で測定した。結果を表-18に示した。

【0089】

【表 18】

表-18

配合	MVTR
HGA-100	3690
HGA-110	3730

$\text{g}/\text{m}^2 * 24 \text{ hours}$

【0090】

これらの医療用粘着テープは、非常に高い透湿性を示し、親水性可塑剤を添加したHGA-110の方がより高い透湿性を示した。また、これらの医療用粘着テープの吸水性をリングル液の粘着剤自重に対する吸収率として測定し、粘着剤

の膨潤性を評価した。結果を表-19に示した。

【0091】

【表19】

表-19

配合	吸水率(%)	膨潤
HGA-100	990	あり
HGA-110	970	あり

【0092】

これらの医療用粘着テープは、非常に高い吸水性を示した。

これにより本発明の医療用粘着テープは高い透湿性と水吸収性を同時に有し、薄い粘着剤層でも皮膚に対して十分な初期接着力を有し、かつ剥離時には、糊残りを起こさず、皮膚刺激を抑えて剥離することができることが示された。

【0093】

また、本発明の医療用粘着テープに関して、その安定性を評価した。粘着テープをアルミ箔を貼りあわせた保存袋に入れ、ヒートシールして、49℃で18週間加速劣化させた。この条件はVon't Hoff理論で2年相当の加速劣化条件である。加速劣化後のテープは特に変色、のりはみ出し(Oozing)、軟化、流動化の劣化は認められず、皮膚接着後の剥離時においても糊残りせず安定であることが判った。さらに、45℃-90%RHの高湿度条件下で4ヶ月劣化させた。テープのエッジ部の糊がやや軟化したものの、流動化の劣化は認められず、安定であった。

【0094】

さらに、光安定性を調べるために、テープの粘着剤面をNEC社製 ライフラインII 白色蛍光灯 FLR40SW/M 40Wの下、照度800ルクスの場所にサンプルを4ヶ月連続暴露し、劣化の程度を調べた。テープは特に変色、のりはみ出し(Oozing)、軟化、流動化の劣化は認められず、皮膚接着後

の剥離時においても糊残りせず安定であることが判った。

【0095】

実施例－4で示した、本発明の親水性で高い透湿性と水吸収性を有する医療用テープは薄い粘着剤層で、十分な皮膚接着力を有し、高い透湿性と水吸収性を保有することが示された。

【0096】

(実施例－5)

実施例－4以外の配合実施例と特性、安定性に関して示す。オリゴマーとして、共栄社化学社製のウレタンアクリレートオリゴマーPSA-903-2を利用し、親水性可塑剤のポリエチレングリコールPEG-300の添加量と酸化防止剤であるイルガノックス245の添加の有無の効果を調べた。PSA-903-2はPSA-901-1の作製原料である2-ヒドロキシエチルアクリレートの比率をおよそ1.2倍にして、架橋度を上げたもので、多量の親水性可塑剤の添加でも、軟質化しないようにしたものである。表－20に実施配合を示した。

【0097】

【表 20】

表-20

		HGA-10	HGA-11	HGA-13	HGA-14	HGA-16	HGA-17
PSA-903-2	オリゴマー	79.95	79.45	69.95	69.45	59.95	59.45
PEG300	親水性可塑剤	20	20	30	30	40	40
Irgacure2959	UV 開始剤	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
Irganox 245	酸化防止剤		0.5		0.5		0.5

【0098】

各配合は実施例-4と同様に混合され、塗布、硬化され、医療用粘着テープを

作製された。硬化後の粘着シートの3分後のシェアクリープ値を実施例-1と同様に測定した。表-21に結果を示した。

【0099】

【表21】

表-21

シェアクリープ ($10^{-5} \text{ cm}^2/\text{dyne}$) 3分	HGA-10	HGA-11	HGA-13	HGA-14	HGA-16	HGA-17
	9.7	4.9	12.8	8.6	13.8	9.7

【0100】

硬化された粘着剤は親水性可塑剤量が多くなるほど軟質となり、酸化防止剤を添加すると、やや硬質となった。これらの粘着剤を使った医療用粘着テープについて、実施例-4と同様に健常者の上腕に貼り、1kgのローラーで押さえた後、直ちに30cm/分の速度で180度で粘着テープを剥離し、粘着テープの剥離強度、皮膚への糊残り、剥離感触を評価した。表-22に結果を示した。

【0101】

【表 22】

表-22

	HGA-10	HGA-11	HGA-13	HGA-14	HGA-16	HGA-17
皮膚接着力	35g/インチ	85g/インチ	125g/インチ	125g/インチ	115g/インチ	105g/インチ
糊残り	なし	なし	オイルべた残り	オイルべた残り	オイルべた残り	オイルべた残り
剥離感触	無痛	無痛	無痛	無痛	無痛	無痛

【0102】

親水性可塑剤のPEG-300の30重量%以上の添加では粘着剤は、粘着剤

が軟質となり、柔軟性がよくなるため、皮膚接着力が増加したが、剥離後オイル状物質が皮膚に残る。親水性可塑剤のPEG-300の添加量は好ましくは20重量%以下である。また、PEG-300の添加量が20重量%であるHGA-10とHGA-11は糊残りが生じなかったが、酸化防止剤のイルガノックス245を添加しないHGA-10では接着力が低かった。

【0103】

HGA-10とHGA-11について、その安定性を評価した。粘着テープをアルミ箔を貼りあわせた保存袋に入れ、ヒートシールして、49℃で18週間加速劣化させた。この条件はV o n' t H o f f 理論で2年相当の加速劣化条件である。加速劣化後のテープは特に変色、のりはみ出し(O o z i n g)、軟化、流動化の劣化は認められず、皮膚接着後の剥離時においても糊残りせず安定であることが判った。

【0104】

さらに、光安定性を調べるために、テープの糊面をNEC社製 ライフライン II 白色蛍光灯 FLR40SW/M 40Wの下、照度800ルクスの場所にサンプルを4ヶ月連続暴露し、劣化の程度を調べた。酸化防止剤のイルガノックス245を添加したHGA-11の粘着テープは特に変色、のりはみ出し(O o z i n g)、軟化、流動化の劣化は認められず、皮膚接着後の剥離時においても糊残りせず安定であることが判ったが、未添加のHGA-10は粘着剤が軟化して、べたべたとなり、光安定性確保するためには酸化防止剤のイルガノックス245の0.5重量%程度の添加が有効であることが判った。

【0105】

【発明の効果】

本発明の医療用粘着テープは、1つの形態において、蒸れ、ふやけ、かぶれなどの皮膚障害を起こしにくい高い透湿性と、水と接触しても皮膚から剥がれにくい優れた防水性とを同時に有する粘着テープ類である。また、剥離時には皮膚刺激を抑えて剥離することができ、さらに接着力の低下を抑えた数度の繰り返し接着が可能で、匂いがほとんどない。さらに、本発明の医療用粘着テープは別の形態において、高い透湿性と水吸収性と保水性を同時に有する粘着テープ類であっ

て、匂いがほとんどない。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高い透湿性と優れた防水性とを同時に有し、剥離時の皮膚刺激が少なく、繰り返し接着が可能で、匂いがない医療用粘着テープを提供する。また、高い透湿性と吸水性、保水性とを同時に有し、剥離時の皮膚刺激が少なく、匂いがない医療用粘着テープを提供する。

【解決手段】 ウレタンアクリレートオリゴマー及び紫外線（UV）開始剤を含む前駆体を架橋もしくは硬化して得られる感圧接着性ポリマーを含むベースポリマーを含み、かつ、前記ベースポリマーのガラス転移温度（ T_g ）は 0°C 以下である、医療用粘着テープのための粘着剤組成物。

【選択図】 なし

特願 2003-207916

出願人履歴情報

識別番号

[599056437]

1. 変更年月日

1999年 4月22日

[変更理由]

新規登録

住所

アメリカ合衆国，ミネソタ 55144-1000，セント
ポール，スリーエム センター

氏名

スリーエム イノベイティブ プロパティズ カンパニー